

## Manufacture of polymers in bead form from water-soluble, ethylenically unsaturated monomers

**Patent number:** FR2383200  
**Publication date:** 1978-10-06  
**Inventor:**  
**Applicant:** BASF AG (DE)  
**Classification:**  
- international: C08F2/20; C08L45/00  
- european: C08F2/32  
**Application number:** FR19780006467 19780307  
**Priority number(s):** DE19772710372 19770310

**Also published as:**

 US4164613 (A1)  
 NL7802484 (A)  
 JP53112988 (A)  
 GB1597920 (A)  
 DE2710372 (A1)

more &gt;&gt;

[Report a data error here](#)

Abstract not available for FR2383200

Abstract of corresponding document: **US4164613**

Production of polymers in bead form by forming a water-in-oil suspension of an aqueous solution containing at least one water-soluble ethylenically unsaturated monomer in an inert hydrophobic liquid organic dispersion medium and polymerizing the suspended monomer in the presence of a polymerization initiator and a protective colloid obtained by polymerizing (A) 60 to 100% by weight of at least one monomer selected from the group consisting of cyclopentadiene, dicyclopentadiene, tricyclopentadiene and alkyl-substituted derivatives thereof, and (B) 0 to 40% by weight, based on the mixture of (A) and (B), of a mono- or diethylenically unsaturated monomer copolymerizable with (A).

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

(11) N° de publication :

**2 383 200**

(A n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction).

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

**N° 78 06467**

(54) Procédé de préparation de polymères en perles à partir de monomères hydrosolubles à insaturation éthylénique.

(51) Classification internationale (Int. Cl.<sup>2</sup>). C 08 F 2/20; C 08 L 45/00.

(22) Date de dépôt ..... 7 mars 1978, à 15 h 33 mn.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *Demande de brevet déposée en République Fédérale d'Allemagne le 10 mars 1977, n. P 27 10 372.6 au nom de la demanderesse.*

(41) Date de la mise à la disposition du public de la demande ..... B.O.P.I. — «Listes» n. 40 du 6-10-1978.

(71) Déposant : Société dite : BASF AKTIENGESELLSCHAFT, résidant en République Fédérale d'Allemagne.

(72) Invention de :

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Office Blétry.

La présente invention se rapporte à un procédé de préparation de polymères en perles à partir de monomères hydrosolubles à insaturation éthylénique par la technique de polymérisation en suspension inversée dans laquelle on met en suspension une solution aqueuse des monomères dans un liquide inerte et on convertit dans ces conditions en produits polymères à l'état de perles en présence d'un inducteur de polymérisation et d'un colloïde protecteur.

Cette technique de préparation de polymères en perles à partir de monomères hydrosolubles à insaturation éthylénique est décrite dans le brevet allemand n° 1.081.228. Pour la mise en oeuvre du procédé, le choix d'un colloïde protecteur approprié présente une importance déterminante. Les colloïdes protecteurs stabilisent l'émulsion eau-dans-l'huile et ont une influence sur la dimension des perles de polymère. Parmi les colloïdes protecteurs utilisés on citera par exemple des esters de sorbitanne, par exemple le monostéarate et le monooléate, des amides gras éthoxylés, des esters gras du glycérol, le sesqui-oléate de sorbitanne ou le monooléate de sorbitanne avec du phosphate dicalcique ou l'hydroxylapatite ou des silicates. Un autre groupe de colloïdes protecteurs connus consiste en polymères séquencés ou greffés contenant dans la molécule au moins une partie polymère hydrophile et une partie polymère hydrophobe. La technique de polymérisation en suspension inversée permet de parvenir à des polymères ayant des poids moléculaires particulièrement élevés et en outre, en choisissant correctement la phase auxiliaire, d'éliminer l'eau sans difficulté du mélange de polymérisation par distillation azéotropique.

Pendant la polymérisation, la phase aqueuse de la dispersion eau-dans-l'huile passe par un état dans lequel elle est fortement collante. Même après la fin de la polymérisation, le polymère aqueux en suspension colle encore. Par suite, il peut arriver en cours de polymérisation ou lors d'une déshydratation azéotropique effectuée à la suite de la polymérisation que des particules de polymère collent entre elles ou sur les parois du récipient. Dans les cas extrêmes, ce phénomène peut s'accroître au point que tout le polymère se prend en une masse cohérente et qui adhère à l'agitateur et aux parois. Les colloïdes protecteurs connus ont un inconvénient : ils n'empêchent pas les formations de dépôts sur

les parois de l'appareil de polymérisation et sur l'agitateur.

La demanderesse a alors recherché des colloïdes protecteurs pour la polymérisation en suspension inversée telle que décrite ci-dessus, colloïdes protecteurs qui permettraient d'éviter autant  
5 que possible les inconvénients des produits connus dans le même but.

Ce but a été atteint conformément à l'invention en utilisant en tant que colloïdes protecteurs des polymères de :

A) 60 à 100 % en poids de cyclopentadiène, de dicyclopentadiène, de tricyclopentadiène et/ou de leurs dérivés portant des substituants alkyle, et  
10

B) 0 à 40 % en poids, par rapport au mélange des composants A) et B), de monomères à insaturation mono- ou di-éthylénique copolymérisables.

15 Le liquide hydrophobe inerte qui constitue la phase auxiliaire de la suspension eau-dans-l'huile peut consister en principe en un liquide quelconque non miscible à l'eau et inerte dans la polymérisation. De préférence cependant, on utilise des hydrocarbures ou mélanges d'hydrocarbures aliphatiques, cycloaliphatiques, ou aromatiques.  
20

Selon l'invention, on peut polymériser tous les monomères hydrosolubles en perles par la technique de la polymérisation en suspension inversée. Cette technique présente de l'intérêt principalement dans la polymérisation d'amides d'acides carboxyliques à insaturation éthylénique en C3-C4, comme l'acrylamide et le méthacrylamide, et dans la préparation de copolymères des mêmes amides avec d'autres monomères à insaturation éthylénique solubles dans l'eau comme l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, leurs sels de lithium, de sodium, de potassium et d'ammonium et d'autres  
25 acides carboxyliques à insaturation éthylénique ou leurs sels copolymérisables avec les amides, les acrylamides substitués comme le N-méthylolacrylamide et le N-méthylolméthacrylamide, les esters basiques d'acides carboxyliques en C3-C4 comme l'acrylate de diéthylaminoéthyle, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle et les  
30 amides d'acides carboxyliques correspondants comme le diéthylaminoéthylacrylamide et le diméthylaminoéthylméthacrylamide.  
35

On peut également utiliser dans la polymérisation plusieurs des monomères mentionnés. En proportions mineures, on peut également utiliser des monomères moins solubles dans l'eau mais qui se

dissolvent par contre dans la phase auxiliaire. Toutefois, il est nécessaire que ces monomères copolymérisent bien avec les monomères hydrosolubles précités ; c'est le cas par exemple de l'acrylonitrile et de l'acrylate de méthyle. Les monomères peu solubles dans l'eau sont utilisés en quantités allant jusqu'à 20 % du poids total du mélange des monomères. La polymérisation est effectuée de la manière suivante : on met en suspension une solution aqueuse d'au moins un monomère dans un liquide hydrophobe inerte de manière à former une suspension eau-dans-l'huile. Il est nécessaire d'opérer en présence d'un colloïde protecteur.

Conformément à l'invention, on utilise comme colloïdes protecteurs des produits de réaction obtenus de manière connue en soi par polymérisation radicalaire ou à la chaleur, en solution ou en masse, de :

- 15 A) 60 à 100 % en poids de cyclopentadiène, le dicyclopentadiène, de tricyclopentadiène et/ou de leurs dérivés alkylés, et  
B) 0 à 40 % en poids, par rapport au mélange des composants A) et B), de monomères copolymérisables à insaturation mono- ou di-oléfinique. Pour être actifs en tant que colloïdes protecteurs, ces produits doivent être solubles dans le liquide hydrophobe inerte. Toutefois, des petites quantités d'insolubles ne gênent pas.

Les colloïdes protecteurs à utiliser conformément à l'invention sont donc des homo- ou copolymères des monomères du groupe A), à savoir le cyclopentadiène, le dicyclopentadiène et le tricyclopentadiène éventuellement alkylés. Le substituant alkyle éventuel est en C1-C10. Les monomères du groupe A) sont obtenus par exemple lors du craquage thermique du naphta dans la fraction en C5. Par fractionnement, on peut obtenir des mélanges purifiés, éventuellement oligomérisés, qui contiennent en général d'environ 0,1 à 5 % en poids d'autres hydrocarbures saturés ou insaturés comme le pentane, l'isoprène, le pipérylène ou des codimères du cyclopentadiène et dioléfiniques conjugués ou d'autres produits de réaction de Diels-Alder des monomères mentionnés sous A).

35 De préférence, le composant A) des homo- ou co-polymères est un dicyclopentadiène conjugué. Les monomères du groupe A) représentent de 60 à 100 % du poids des polymères.

Comme composants B), on utilise des monomères à insaturation mono- ou di-oléfinique copolymérisables avec les monomères du

groupe A). A cette classe de monomères appartiennent par exemple l'anhydride maléique, l'acide maléique et les monoesters alkylés de l'acide maléique contenant de 1 à 18 atomes de carbone dans le groupe alkyle, les acides mono- ou di-carboxyliques à insaturation éthylénique en C3-C5 comme l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide fumarique, l'acide itaconique, les esters de ces acides carboxyliques à insaturation éthylénique et d'alcools en C1-C12, l'alcool allylique, l'isoprène, le pipérylène et le butadiène ou encore les héli-amides des acides dicarboxyliques mentionnés ; pour la formation des héli-amides, on peut utiliser l'ammoniac ou des amines primaires et secondaires en C1-C20. Les copolymères peuvent contenir en outre en tant que composant B) du styrène, du méthylstyrène ou un autre composé vinylaromatique. Les monomères du groupe A) peuvent être utilisés à la préparation des polymères seuls ou en mélange avec les monomères du groupe B). Ces derniers participent à la formation des copolymères en quantités allant jusqu'à 40 % en poids. Toutefois, on utilisera de préférence des copolymères ternaires contenant comme composant A) le dicyclopentadiène et comme composant B) l'anhydride maléique et/ou un héliester maléique d'alcool en C1-C18 et du styrène ou un styrène substitué. Du fait que ces colloïdes protecteurs doivent être bien solubles dans le liquide hydrophobe inerte servant de phase auxiliaire à la polymérisation en suspension inversée, liquide qui consiste de préférence en hydrocarbures ; on ne peut pas toujours utiliser un monomère B) ou une combinaison de monomères B) jusqu'à une teneur de 40 % : il faut que le copolymère obtenu soit soluble dans la phase auxiliaire.

Les polymères à utiliser en tant que colloïdes protecteurs sont préparés habituellement à des températures de 200 à 300°C et sous des pressions allant jusqu'à 50 bars. Les températures se situent de préférence dans l'intervalle de 250 à 300°C et les pressions dans l'intervalle de 3 à 30 bars. Lorsqu'on utilise comme composant B) un mélange de styrène et d'anhydride maléique par exemple, il est recommandé d'écourter la durée de chauffage des monomères à la polymérisation, et par exemple de chauffer pendant moins de 2 heures. Les durées de réaction sont de quelques mn à quelques heures. Au-dessous de 200°C, il faut s'attendre à former des oligomères insolubles du cyclopentadiène ; au-dessus

de 300°C, les produits peuvent devenir insolubles en raison de réactions secondaires de réticulation. Il est avantageux bien que non indispensable d'effectuer la polymérisation en atmosphère de gaz inerte. Habituellement, on procède à une polymérisation  
5 purement thermique, par exemple selon les modes opératoires décrits décrits dans Ind. Eng. Chem. 30, 245-251 (1938).

Bien que la polymérisation puisse être réalisée sans adjonction d'inducteurs, les inducteurs radicalaires peuvent être avantageux dans certains cas ; parmi ces inducteurs on citera par  
10 exemple des peroxydes tels que le peroxyde de di-tert.-butyle, des hydroperoxydes tels que l'hydroperoxyde de cumène, des peroxydes de diacycle comme le peroxyde de dibenzoyle, des peresters comme le perbenzoate de tert.-butyle, des composés azoïques comme l'azodiisobutyronitrile et des composés à liaisons C-C labiles.

Bien que la polymérisation puisse être effectuée sans solvant, la polymérisation en solution donne dans la plupart des cas des résultats plus favorables. Les solvants qui conviennent sont les hydrocarbures aromatiques comme le benzène, le toluène, le xylène, l'éthylbenzène, des fractions d'essence minérale riches  
20 en composés aromatiques ; des hydrocarbures aliphatiques comme l'essence minérale, l'hexane, l'heptane ; des hydrocarbures cycloaliphatiques comme le cyclohexane ; des hydrocarbures aliphatiques saturés ou insaturés qui peuvent être obtenus en produits d'accompagnement à la préparation du cyclopentadiène et du dicyclopentadiène ; des éthers, esters ou cétones, à conditions d'être  
25 pratiquement inertes dans les conditions de la réaction. Les solvants peuvent être utilisés individuellement ou en mélange entre eux.

Bien que, en règle générale, cela ne soit pas non plus indispensable, on peut trouver des avantages à certains autres additifs qu'on ajoute aux produits en petites quantités selon l'effet recherché avant, durant ou après la polymérisation. Parmi ces additifs, on citera par exemple des diluants, agents fluidifiants et plastifiants tels que des huiles, des cires, des résines, des  
35 paraffines, du phtalate de dibutyle ; des stabilisants tels que l'hydroquinone et le p-tert.-butylcrésol. On peut également modifier légèrement les polymères de manière connue en soi par des réactions analogues à des polymérisations ou des réactions de greffage. Ainsi par exemple, au lieu d'utiliser à la polymérisa-

tion, en tant que composant B), un hémi-ester ou un hémi-amide maléique, on peut préparer un polymère en utilisant l'anhydride maléique et faire ensuite passer à l'état d'hémi-amide ou d'hémi-ester par réaction subséquente avec un alcool ou une amine respectivement. Parmi les composants utilisables pour d'autres modifications, on citera des isocyanates, des composés N-m thylol s, des phénols, des résines phénoliques, des composés à insaturation oléfinique tels que des huiles naturelles et des composés participant à des réactions sur des liaisons insaturées.

Les polymères présentent en général des points de ramollissement de 100 à 250 C, des indices d'iode de 30 à 200 et des poids moléculaires de 400 à 5.000, de préférence de 600 à 1.500.

Les colloïdes protecteurs sont utilisés en quantités de 0,01 à 4 % du poids de la phase huileuse de la suspension eau-dans-l'huile. Le liquide hydrophobe inerte représente lui-même de 40 à 90 % du poids de la suspension eau-dans-l'huile.

La concentration des monomères dans la solution aqueuse peut varier dans des limites étendues et se situe en général entre 15 et 80 %. La limite supérieure est fixée principalement par la solubilité des monomères et la limite inférieure indiquée constitue une limite fixée par des critères économiques.

Pour la polymérisation des monomères, on utilise les induceurs radicalaires usuels tels que les peroxydes, hydroperoxydes et composés azo iques, aux quantités habituelles.

On obtient des polymères en perles qu'on sèche par élimination azéotropique de l'eau, l'expression "polymères en perles" s'applique également conformément à l'invention à des polymères en grains de 0,2 à 5 mm de dimension qui consistent en plusieurs particules plus petites agglomérées. L'avantage du procédé selon l'invention réside principalement en l'absence complète ou pratiquement complète de dépôts sur les appareils et dispositifs de polymérisation. Cependant, un autre avantage réside en ce que les colloïdes protecteurs selon l'invention permettent mieux que les colloïdes protecteurs connus d'agir sur la répartition des dimensions de particules du polymère.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois la limiter ; dans ces exemples, les indications de parties et de % s'entendent en poids sauf mention contraire. Les poids moléculaires des colloïdes protecteurs ont été mesurés dans le benzène



7

2383200

par osmométrie de pression de vapeur, les points de ramollissement selon le mode opératoire de la norme allemande DIN 53 180 et les indices d'iode par hydrogénation de 2 heures dans le tétrahydrofurane sur un catalyseur au platine.

5 Exemples

Préparation des colloïdes protecteurs

Colloïde protecteur A :

dans un récipient de 500 l résistant à la pression et équipé d'un agitateur, on introduit 152 kg de dicyclopentadiène à plus de 85%  
10 de pureté, 8 kg d'anhydride maléique et 10 kg de styrène et on purge à l'azote avec soin. On chauffe le mélange de réaction en 1 heure à 267°C; il s'établit une pression intérieure d'environ 7 bars ; on maintient 1 heure à cette température.

On refroidit le mélange à 230°C et on distille les consti-  
15 tuants volatils. On obtient une résine de couleur claire de poids moléculaire 900, point de ramollissement 197°C, indice d'iode 70.

Le même mode opératoire appliqué aux produits de départ indiqués, dans un récipient de 40 l équipé d'un dispositif d'agitation, a permis de préparer les colloïdes protecteurs B à G :

20 Colloïde protecteur B :

on fait réagir à 280°C pendant 2 heures 11,4 kg d'un dicyclopentadiène du commerce (à plus de 96 % de pureté) et 0,75 kg de styrène dans 3,75 kg de xylène. On obtient un polymère de poids moléculaire 1.200, indice d'iode 56.

25 Colloïde protecteur C :

on polymérise à 280°C en 2 heures 11,4 kg d'un dicyclopentadiène du commerce (à plus de 96 % de pureté) dans 3,75 kg de xylène. Le polymère a un poids moléculaire de 1.040 et un indice d'iode de 98.

30 Colloïde protecteur D :

on copolymérise en 2 heures, à 280°C, 11,4 kg de dicyclopentadiène à 96 % de pureté et 0,6 kg d'anhydride maléique dans 3,75 kg de xylène. On obtient un polymère de poids moléculaire 950, indice d'iode 51.

35 Colloïde protecteur E :

on copolymérise à 285°C, en 1 heure, 14,9 kg de dicyclopentadiène à 96 % de pureté et 1,12 kg d'anhydride maléique dans 1kg de cyclohexane. Le copolymère a un poids moléculaire de 1.050 et un indice d'iode de 103.

**Colloïde protecteur F :**

on chauffe en une 1/2 heure à 285°C, 11,4 kg d'un dicyclopentadiène du commerce à plus de 96 % de pureté, 0,75 kg de styrène et 0,6 kg d'anhydride maléique dans un mélange de 3,75 kg de xylène et 0,5 kg de n-butanol et on copolymérise pendant 3/4 d'heure à la même température. Le copolymère a un poids moléculaire de 900 et un indice d'iode de 94.

**Colloïde protecteur G :**

on chauffe en 1 heure 30 à 285°C, 6,9 kg d'un dicyclopentadiène du commerce à 93 % de pureté avec 0,6 kg d'anhydrique maléique et 5,25 kg de styrène dans 3,75 kg de xylène et on copolymérise 1 heure à la même température. Le copolymère a un poids moléculaire de 910 et un indice d'iode de 94.

**Exemple 1**

Dans un réacteur de 5 l équipé d'un dispositif de chauffage, d'un agitateur à turbine, d'un thermomètre, d'un condenseur à reflux et d'un conduit d'alimentation, on introduit 2 g de colloïde protecteur A), 1,60 l de cyclohexane et 30,0 g d'eau. On purge le réacteur à l'azote et on chauffe le contenu sous agitation en faisant le vide jusqu'à ce que l'ébullition au reflux se déclenche à 50°C. On dissout par ailleurs 92 g d'acrylamide, 40 g d'acide acrylique et 140 mg d'hexamétophosphate de sodium dans 216 g d'eau et on règle à pH 7 par 41 g de lessive de soude à 50%. A cette solution, on ajoute 13,5 ml d'ammoniaque à 10 % et 4,4 ml d'une solution aqueuse à 1 % de peroxodisulfate de potassium et on élimine l'oxygène dissous par un courant d'azote en ajoutant le mélange en 1/2 heure à une vitesse d'agitation de 300 tours/mm au contenu du réacteur en ébullition. On polymérise pendant encore 1 heure, on ajoute 8,0 ml d'une solution aqueuse à 1% de sulfate d'hydroxylammonium et on élimine l'eau par distillation azéotrope à pression atmosphérique. On vidange la suspension déshydratée et on rince le réacteur au cyclohexane. Il est pratiquement exempt de tout dépôt. On essore le polymère et on le sèche sous vide. On obtient des perles rondes de 0,1 à 0,75 mm de diamètre.

**Exemple 2**

On répète l'opération de l'exemple 1, mais on porte la quantité de colloïde protecteur à 5 g. Les dépôts retrouvés dans le réacteur pèsent 2 g. Le produit consiste en perles rondes de 0,1 à 0,75 mm de diamètre.

Exemple 3

- On répète l'opération de l'exemple 1, mais on utilise à la place du colloïde protecteur A) 5,0 g du colloïde protecteur B). On retrouve 1 g de dépôts dans le réacteur. Le produit consiste en perles de 0,75 à 3 mm de diamètre.

Exemple 4

On répète l'opération de l'exemple 1, avec 5 g du colloïde protecteur C). On obtient des perles rondes de 0,3 à 1 mm de diamètre. Le réacteur est pratiquement exempt de dépôts.

Exemple 5

On répète l'opération de l'exemple 1, avec 5,0 g du colloïde protecteur D). On obtient des perles rondes de 0,2 à 2 mm de diamètre. Le réacteur est pratiquement exempt de dépôts.

Exemple 6

- On polymérise pendant 3/4 d'heure à 65°C comme décrit dans l'exemple 1 avec, dans l'appareil, 1,5 g du colloïde protecteur E), 30,0 ml d'eau et 1,60 g de cyclohexane, et pour l'addition une solution de monomères consistant en 246 g d'eau, 120,5 g d'acrylamide, 90 mg d'hexamétaphosphate de sodium et 17,5 ml d'ammoniaque à 10 % additionnée de 7,5 ml de solution aqueuse à 1 % de peroxydisulfate de potassium. On obtient des perles rondes de 0,2 à 1,5 mm de diamètre. On retrouve 1,7 g de polymère en dépôt sur les parois du réacteur.

Exemple 7

- On répète l'opération de l'exemple 6, avec 2,0 g du colloïde protecteur F). On obtient des perles rondes de 0,1 à 0,75 mm de diamètre. Il reste 1,8 g de dépôts dans le réacteur.

Exemple 8

- On polymérise en 1 heure, à 60°C, comme décrit dans l'exemple 1, avec, dans l'appareil, 2,0 g du colloïde protecteur A), 30 ml d'eau et 1,60 g de cyclohexane, et une solution de monomères qui consiste en 376 g d'eau, 113 g d'acrylamide, 131 g d'acrylate de diéthylaminoéthyle, 200 mg d'acide formique et 100g d'acide sulfurique à 37,5 % additionné de 28 ml d'une solution à 2 % de peroxydisulfate de potassium. On obtient des perles rondes de 0,5 à 2 mm de diamètre. On ne retrouve pas de dépôts dans le réacteur.

Exemple 9

On répète l'opération de l'exemple 1 avec 5 g du colloïde

10

2383200

protecteur G. On obtient des perles de 1 à 3 mm de diamètre. On retrouve 1,5 g de polymère sous forme de dépôts dans le réacteur.

Exemple comparatif 1

- 5 On répète l'opération de l'exemple 1 mais on remplace le colloïde protecteur A) par une quantité égale de monostéarate de sorbitanne. On obtient des perles de polymère de 0,2 à 1,5 mm de diamètre mais 47 g de polymère adhèrent fortement sur l'agitateur et les parois du réacteur.

Exemple comparatif 2

- 10 On répète l'opération de l'exemple 1, mais on remplace le colloïde protecteur A) par une quantité égale d'éthylcellulose soluble à l'huile. On obtient des perles de 0,1 à 2 mm de diamètre mais le réacteur vidangé contient encore 33 g de dépôts de polymère.

15 Exemple comparatif 3

- 20 On répète l'opération de l'exemple 2, mais on remplace le colloïde protecteur A) par un produit préparé comme décrit dans l'exemple A du premier fascicule publié de la demande de brevet de la RFA n° 2.099.218. On obtient des perles de 0,1 à 0,75 mm de diamètre mais après vidange le réacteur contient encore 17 g de polymère adhérant fortement sur les parois.

## REVENDECATIONS

1. Procédé de préparation de polymères en perles à partir de monomères hydrosolubles à insaturation éthylénique par la technique de polymérisation en suspension inversée dans laquelle on met en suspension une solution aqueuse des monomères dans un
- 5 liquide hydrophobe inerte et on convertit en polymère en perles en présence d'un inducteur de polymérisation et d'un colloïde protecteur, le procédé se caractérisant en ce que l'on utilise en tant que colloïdes protecteurs des polymères de :
- A) 60 à 100 % en poids de cyclopentadiène, de dicyclopenta-
- 10 diène, de tricyclopentadiène et/ou leurs dérivés alkylés, et
- B) 0 à 40 % en poids, par rapport au mélange des composants A) et B), de monomères copolymérisables à insaturation mono- ou dioléfinique, ces polymères étant solubles dans le liquide hydrophobe inerte.
- 15 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on utilise en tant que colloïdes protecteurs des polymères préparés par polymérisation à la chaleur ou radicalaire en solution ou en masse à partir de :
- A) 60 à 100 % en poids de cyclopentadiène ou dicyclopenta-
- 20 diène et
- B) 0 à 40 % en poids d'au moins un monomère pris dans le groupe formé par le styrène, l'anhydride maléique, les hémiesters maléiques d'alcools en C1-C18 et les héli-amides maléiques.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en
- 25 ce que l'on utilise en tant que colloïdes protecteurs des copolymères ternaires de :
- A) 99,9 à 60 % en poids de dicyclopentadiène et
- B) 0 à 30 % en poids de styrène et 0,1 à 10 % en poids d'anhydride maléique.
- 30 4. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que les polymères utilisés comme colloïdes protecteurs ont des poids moléculaires de 400 à 5.000 et des indices d'iode de 30 à 200.